

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/019302

International filing date: 20 October 2005 (20.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-169233
Filing date: 09 June 2005 (09.06.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2006 (19.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 6 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 1 6 9 2 3 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 5 - 1 6 9 2 3 3

出 願 人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2 0 0 5 年 1 2 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】 特許願
【整理番号】 YY101523
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F236/04
C08F 4/54
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
【氏名】 鈴木 通典
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内
【氏名】 村上 真人
【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-178788
【出願日】 平成16年 6月16日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-179928
【出願日】 平成16年 6月17日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2005- 57078
【出願日】 平成17年 3月 2日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

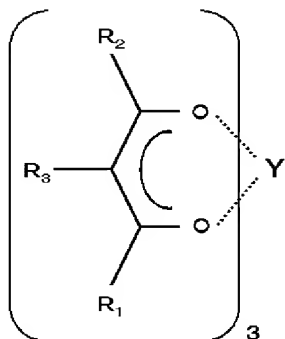
【請求項 1】

(A) イットリウム化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、並びに(C) 周期律表第 2 族、1 2 族及び 1 3 族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 2】

該(A) イットリウム化合物が、下記の一般式で嵩高い配位子を有するイットリウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【化 1】



但し、R₁、R₂、R₃は水素、または炭素数 1 ～ 1 2 の置換基を表し、O は酸素原子を表し、Y はイットリウム原子を表す。

【請求項 3】

請求項 1 ～ 2 に記載の方法で共役ジエン化合物を重合させる際に、(1) 水素、(2) 水素化金属化合物及び(3) 水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物で分子量を調節することを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 4】

水素化有機金属化合物が、ジアルキルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項 3 に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 5】

該共役ジエン重合体が、シス-1, 4 構造を 9 0 % 以上有するシス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 共役ジエン重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、イットリウム化合物からなる重合触媒を用いた、シス1,4-構造含有率の高い共役ジエン類の重合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

1,3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンの重合触媒に関しては、従来数多くの提案がなされており、その幾つかは工業化されている。例えば、高シス-1,4-構造の共役ジエン重合体の製造方法としては、チタン、コバルト、ニッケル、ネオジム等の化合物と有機アルミニウムの組合せがよく用いられる。

【0003】

周期律表第3族元素を触媒とする共役ジエンの重合は公知であり、これまでに様々な重合方法が提案されてきた。例えば、特開平6-228221号公報（特許文献1）には、原子番号が57～71または92の金属のうち、少なくとも1種の化合物を担体に担持した共役ジエンの（共）重合用担体担持固体触媒が開示されている。しかしながら、原子番号39であるイットリウム触媒については殆ど記載されていない。

【0004】

特開平7-70143号公報（特許文献2）には、イットリウム（Y）、ネオジム（Nd）又はプラセオジム（Pr）と13族元素の有機金属化合物から構成される有機金属錯体が開示されている。しかしながら、イットリウム錯体については重合例が全く記載されていない。

【0005】

特開平7-268013号公報（特許文献3）には、ネオジム（Nd）、プラセオジム（Pr）、ジスプロシウム（Dy）、ランタン（La）、ガドリニウム（Gd）およびイットリウム（Y）をアルミニウムアルキルおよびホウ素のトリアルキル誘導体と組み合わせた触媒系が記載されているが、1,3-ブタジエンを重合させる方法の例示は、ネオジム、プラセオジムに限られている。

【0006】

また、特開平8-325330号公報（特許文献4）、特開平9-151219号公報（特許文献5）、特開平10-60174号公報（特許文献6）、特開平11-217465号公報（特許文献7）、特開平11-222536号公報（特許文献8）には、シス-1,4-ポリブタジエンを製造する触媒となる金属の例示としてイットリウムも挙げられているが、イットリウム触媒を用いた具体的な例示はされていない。

【0007】

また、特開2003-226721号公報（特許文献9）には、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、アクチノイドからなる群から選択される元素の化合物を触媒として、シス-1,4-ポリブタジエンを製造する方法が開示されているが、イットリウム触媒を用いた具体的な例示はされておらず、1,3-ブタジエンを重合させる方法の例示は、ネオジム、プラセオジムに限られている。

【0008】

【特許文献1】 特開平6-228221号公報

【特許文献2】 特開平7-70143号公報

【特許文献3】 特開平7-268013号公報

【特許文献4】 特開平8-325330号公報

【特許文献5】 特開平9-151219号公報

【特許文献6】 特開平10-60174号公報

【特許文献7】 特開平11-217465号公報

【特許文献8】 特開平11-222536号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、イットリウム化合物を触媒とした、1,4-シス構造含有率の高い共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

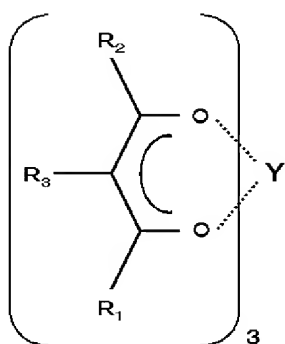
本発明は、(A) イットリウム化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、並びに (C) 周期律表第 2 族、12 族及び 13 族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、該 (A) イットリウム化合物が、下記の一般式で嵩高い配位子を有するイットリウム化合物であることを特徴とする上記の共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0012】

【化 1】



但し、R₁、R₂、R₃ は水素、または炭素数 1～12 の置換基を表し、O は酸素原子を表し、Y はイットリウム原子を表す。

【0013】

また、本発明は、上記の方法で共役ジエン化合物を重合させる際に、(1) 水素、(2) 水素化金属化合物及び (3) 水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物で分子量を調節することを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0014】

また、本発明は、水素化有機金属化合物が、ジアルキルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする上記の共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【0015】

また、本発明は、該共役ジエン重合体が、シス-1,4 構造を 90% 以上有するシス-1,4-ポリブタジエンであることを特徴とする上記の共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0016】

(A) イットリウム化合物、(B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、(C) 周期律表第 2 族、12 族、13 族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させ、(1) 水素、(2) 水素化金属化合物、(3) 水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物で分子量を調節することにより、シス-1,4 構造を 90% 以上有するシス-1,4-ポリブタジエンを製造する方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

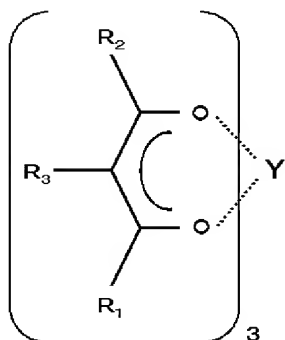
本発明の触媒系の（A）成分であるイットリウム化合物としては、イットリウムの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、三塩化イットリウム、三臭化イットリウム、三ヨウ化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム、酢酸イットリウム、トリフルオロ酢酸イットリウム、マロン酸イットリウム、オクチル酸（エチルヘキサン酸）イットリウム、ナフテン酸イットリウム、パーサチック酸イットリウム、ネオデカン酸イットリウム等のイットリウム塩や、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド、イットリウムトリフェノキシドなどのアルコキシド、トリス（アセチルアセトナト）イットリウム、トリス（ヘキサンジオナト）イットリウム、トリス（ヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ジメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（テトラメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリスアセトアセタトイットリウム、シクロペンタジエニルイットリウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルイットリウムクロライド、トリシクロペンタジエニルイットリウムなどの有機イットリウム化合物、イットリウム塩ピリジン錯体、イットリウム塩ピコリン錯体等の有機塩基錯体、イットリウム塩水和物、イットリウム塩アルコール錯体などが挙げられる。

【0018】

また、下記のイットリウム化合物を用いることができる。

【0019】

【化2】



但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素、または炭素数1～12の置換基を表し、Oは酸素原子を表し、Yはイットリウム原子を表す。

【0020】

R_1 、 R_2 、 R_3 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ビニル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、アリル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トルイル基、フェネチル基などが挙げられる。さらに、それらにヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボメトキシ基、カルボエトキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基などが任意の位置に置換されているものも含まれる。

【0021】

上記のイットリウム化合物としては、イットリウムの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、トリス（アセチルアセトナト）イットリウム、トリス（ヘキサンジオナト）イットリウム、トリス（ヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ジメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（トリメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（テトラメチルヘプタンジオナト）イットリウム、トリス（ペンタメチルヘプタン

ジオナト) イットリウム、トリス(ヘキサメチルヘプタジオナト) イットリウム、トリ
スアセトアセタトイットリウム、などのイットリウム化合物、などが挙げられる。

【0022】

本発明の触媒系の(B)成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物において、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トルイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。

【0023】

一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、フェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0024】

カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0025】

アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(i-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0026】

ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、テトラ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン、テトラ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0027】

該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる

【0028】

中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

また、(B)成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機

アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式 $(-Al(R')O-)_n$ で示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。(R' は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。n は重合度であり、5 以上、好ましくは 10 以上である)。R' として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0030】

それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0031】

また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0032】

本発明における触媒系の (C) 成分である周期律表第 2 族、12 族、13 族元素の有機金属化合物としては、例えば、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の内では好ましいのは、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムクロライド、アルキルマグネシウムブロマイド、ジアルキル亜鉛、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド等である。

【0033】

具体的な化合物としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムアイオダイドなどのアルキルマグネシウムハライドを挙げることができる。

【0034】

さらに、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルヘキシルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウムを挙げることができる。

【0035】

さらに、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジヘキシル亜鉛、ジオクチル亜鉛、ジデシル亜鉛などのトリアルキル亜鉛を挙げることができる。

【0036】

さらに、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

【0037】

さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物も挙げることができる。

【0038】

これらの周期律表第 2 族、12 族、13 族元素の有機金属化合物は、単独で用いることもできるが、2 種類以上併用することも可能である。

【0039】

上述した触媒を用いて共役ジエンの重合を行うことができるが、得られる共役ジエン重合体の分子量調節剤としては、（１）水素、（２）水素化金属化合物、（３）水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物を用いることができる。

【００４０】

本発明における分子量調節剤の（２）水素化金属化合物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム、ボラン、水素化アルミニウム、水素化ガリウム、シラン、ゲルマン、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムアルミニウム、などが挙げられる。

【００４１】

また、本発明における分子量調節剤の（３）水素化有機金属化合物としては、メチルボラン、エチルボラン、プロピルボラン、ブチルボラン、フェニルボランなどのアルキルボラン、ジメチルボラン、ジエチルボラン、ジプロピルボラン、ジブチルボラン、ジフェニルボランなどのジアルキルボラン、メチルアルミニウムジハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、ブチルアルミニウムジハイドライド、フェニルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムジハイドライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジブチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、ブチルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジプロピルシラン、ジブチルシラン、ジフェニルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、トリブチルシラン、トリフェニルシランなどのシラン類、メチルゲルマン、エチルゲルマン、プロピルゲルマン、ブチルゲルマン、フェニルゲルマン、ジメチルゲルマン、ジエチルゲルマン、ジプロピルゲルマン、ジブチルゲルマン、ジフェニルゲルマン、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリプロピルゲルマン、トリブチルゲルマン、トリフェニルゲルマンなどのゲルマン類、などが挙げられる。

【００４２】

これらの中でも、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライドが好ましく、ジエチルアルミニウムハイドライドが特に好ましい。

【００４３】

触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

【００４４】

（１）不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に（Ｃ）成分を添加し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を任意の順序で添加する。

【００４５】

（２）不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に（Ｃ）成分を添加し、上述した分子量調節剤を添加した後、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を任意の順序で添加する。

【００４６】

（３）不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に（Ａ）成分を添加し、（Ｃ）成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、（Ｂ）成分を添加する。

【００４７】

（４）不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に（Ｂ）成分を添加し、（Ｃ）成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、（Ａ）成分を添加する。

【００４８】

（５）不活性有機溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在下に（Ｃ）成分を添加し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を任意の順序で添加した後、上述した分

子量調節剤を添加する。

【0049】

また、各成分をあらかじめ熟成して用いてもよい。中でも、(A)成分と(C)成分を熟成することが好ましい。

【0050】

熟成条件としては、不活性溶媒中、重合すべき共役ジエン化合物モノマーの存在下又は不存在に(A)成分と(C)成分を混合する。熟成温度は $-50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、熟成時間は $0.01 \sim 24$ 時間、好ましくは $0.05 \sim 5$ 時間、特に好ましくは $0.1 \sim 1$ 時間である。

【0051】

本発明においては、各触媒成分を無機化合物、又は有機高分子化合物に担持して用いることもできる。

【0052】

共役ジエン化合物モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエン化合物モノマーが好ましい。

【0053】

これらのモノマー成分は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0054】

ここで重合すべき共役ジエン化合物モノマーとは、モノマーの全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。共役ジエンの他に、エチレン、プロピレン、アレン、1-ブテン、2-ブテン、1,2-ブタジエン、ペンテン、シクロペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、オクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどのオレフィン化合物等を含んでいてもよい。

【0055】

重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素等が挙げられる。

【0056】

中でも、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。

【0057】

重合温度は $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。重合時間は1分 ~ 12 時間の範囲が好ましく、5分 ~ 5 時間が特に好ましい。

【0058】

所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0059】

本発明で得られる共役ジエン重合体としては、好ましくは、シス-1,4構造を90%以上、さらに好ましくは92%以上、特に好ましくは96%以上有するシス-1,4-ポリブタジエンが挙げられる。また、該共役ジエン重合体の $[\eta]$ としては、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 、さらに好ましくは $1 \sim 7$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 5$ に制御することができる。

【実施例】

【0060】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。重合条件並びに重合結果については表1～7にまとめて記載した。

【0061】

マイクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740 cm^{-1} 、トランス967 cm^{-1} 、ビニル910 cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

【0062】

固有粘度 ($[\eta]$) は、ポリマーのトルエン溶液を使用して、30℃で測定した。

【0063】

(実施例1)

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン260ml及びブタジエン140mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30℃とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1mol/L) 2mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液 (0.1mol/L) 2mlを添加して40℃まで加温した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43mol/L) 1mlを添加して重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン (1/1) 溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表1に示した。

【0064】

(実施例2)

トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1mol/L) の添加量を4mlとしたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0065】

(実施例3)

トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (5mol/L) の添加量を1.2mlとしたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0066】

(比較例1)

トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートの代わりにトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを用いた以外は、実施例3と同様に重合を行った。重合体は全く得られなかった。

【0067】

(実施例4)

トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (5mol/L) の添加量を2.4mlとしたほかは、実施例3と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0068】

(比較例2)

トリエチルアルミニウム (TEA) の代わりにメチルアルモキサンを用い、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを用いなかった以外は、実施例4と同様に重合を行った。重合体は全く得られなかった。

【0069】

(実施例5)

イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液 (0.1mol/L) の添加量を0.8mlとしたほかは、実施例2と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0070】

(実施例6)

トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2mol/L) の添加量を3.2mlとしたほかは、実施例5と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0071】

(実施例7)

トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) の添加量を 4.8 ml としたほかは、実施例5と同様に重合を行った。重合結果を表1に示した。

【0072】

(実施例8)

イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液を添加した後の攪拌時間を10分としたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0073】

(実施例9)

イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液を添加した後の攪拌時間を20分としたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0074】

(実施例10)

イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液を添加した後の攪拌時間を30分としたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表2に示した。

【0075】

(実施例11)

トリエチルアルミニウム (TEA) の代わりにジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) を用いたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表3に示した。

【0076】

(実施例12)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mol/L) の添加量を 3 ml としたほかは、実施例11と同様に重合を行った。重合結果を表3に示した。

【0077】

(実施例13)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mol/L) の添加量を 4 ml としたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表3に示した。

【0078】

(実施例14)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mol/L) の添加量を 6 ml としたほかは、実施例1と同様に重合を行った。重合結果を表3に示した。

【0079】

(実施例15)

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30°C とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 2 ml を添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液 (0.1 mol/L) 2 ml を添加して 40°C まで加温した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 1 ml 、ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液 (1 mol/L) 0.4 ml を添加して重合を開始した。 40°C で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン ($1/1$) 溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 70°C で6時間真空乾燥した。重合結果を表4に示した。

【0080】

(実施例16)

ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液 (1 mol/L) の添加量を 0.8 ml としたほかは、実施例15と同様に重合を行った。重合活性が極めて高く25分で重合を停止した。

。重合結果を表4に示した。

【0081】

(実施例17)

ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液(1mol/L)の添加量を2mlとしたほかは、実施例15と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0082】

(実施例18)

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン260ml及びブタジエン140mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30℃とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(1mol/L)0.8mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液(0.1mol/L)0.8mlを添加して40℃まで加温した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.4ml、ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液(1mol/L)0.16mlを添加して重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン(1/1)溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表4に示した。

【0083】

(実施例19)

ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液(1mol/L)の添加量を0.32mlとしたほかは、実施例18と同様に重合を行った。重合活性が極めて高く21分で重合を停止した。重合結果を表4に示した。

【0084】

(実施例20)

ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液(1mol/L)の添加量を0.8mlとしたほかは、実施例18と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0085】

(実施例21)

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン260ml及びブタジエン140mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30℃とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(1mol/L)0.4mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液(0.1mol/L)0.4mlを添加して40℃まで加温した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.2ml、ジブチルマグネシウムのヘプタン溶液(1mol/L)0.16mlを添加して重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン(1/1)溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表4に示した。

【0086】

(実施例22)

トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(1mol/L)の添加量を0.8mlとしたほかは、実施例21と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0087】

(実施例23)

トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(1mol/L)の添加量を2mlとしたほかは、実施例21と同様に重合を行った。重合結果を表4に示した。

【0088】

(実施例24)

内容量 2 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30℃とした後、水素ガスを分圧で 1.0 Kg/cm² 張り込み、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 2 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液 (0.1 mol/L) 2 ml を添加して 40℃まで加温した。3 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 1 ml を添加して重合を開始した。40℃で 30 分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 70℃で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 5 に示した。

【0089】

(実施例 25)

水素ガスの分圧で 2.75 Kg/cm² としたほかは、実施例 24 と同様に重合を行った。重合結果を表 5 に示した。

【0090】

(実施例 26)

内容量 2 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30℃とした後、水素化リチウムアルミニウムのトルエンスラリー (30 g/L) 2.5 ml、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 2 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、イットリウムトリイソプロポキシドのトルエン溶液 (0.1 mol/L) 2 ml を添加して 40℃まで加温した。3 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 1 ml を添加して重合を開始した。40℃で 30 分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 70℃で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 6 に示した。

【0091】

(実施例 27)

水素化リチウムアルミニウムのトルエンスラリー添加量を 5 ml としたほかは、実施例 26 と同様に重合を行った。重合結果を表 6 に示した。

【0092】

(実施例 28)

内容量 2 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30℃とした後、ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mol/L) 2 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、オクチル酸イットリウムのトルエン溶液 (0.1 mol/L) 2 ml を添加して 40℃まで加温した。3 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 1 ml を添加して重合を開始した。40℃で 25 分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 70℃で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 7 に示した。分子量が高すぎてマイクロ構造、固有粘度の測定ができていない。

【0093】

(実施例 29)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mol/L) の添加量を 3 ml、重合時間を 30 分としたほかは、実施例 28 と同様に重合を行った。重合結果を表 7 に示した。

【 0 0 9 4 】

(実施例 3 0)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mol/L) の添加量を 4 ml としたほかは、実施例 2 5 と同様に重合を行った。重合結果を表 7 に示した。

【 0 0 9 5 】

(実施例 3 1)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (2 mol/L) の添加量を 3 ml としたほかは、実施例 2 5 と同様に重合を行った。重合結果を表 7 に示した。

【 0 0 9 6 】

(実施例 3 2)

ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (2 mol/L) の添加量を 5 ml としたほかは、実施例 2 5 と同様に重合を行った。重合結果を表 7 に示した。

【 0 0 9 7 】

【表 1】

実施例	Y(OiPr) ₃	Al	[Al]	活性	ミクロ構造 (%)			[η]
No	mM		mM	gPB /mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
1	0.5	TEA	5	112	97.8	1.5	0.7	4.9
2	0.5	TEA	10	309	95.2	3.8	1.0	1.7
3	0.5	TEA	15	395	93.9	4.9	1.2	1.4
4	0.5	TEA	30	358	89.2	9.5	1.3	1.0
5	0.2	TEA	10	287	94.9	4.2	0.9	1.9
6	0.2	TEA	16	438	92.0	6.9	1.1	1.3
7	0.2	TEA	24	450	89.9	8.8	1.3	1.1
比較例								
1	0.5	TEA	15	0	—	—	—	—
2	0.5	MMAO	30	0	—	—	—	—
重合条件 : Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml) , B/Y= 2 , 重合温度 40°C, 重合時間 30分								
添加順序 : Toluene-Bd-30°C-TEA-3min-Y-40°C- B								

【 0 0 9 8 】

【表 2】

実施例	熟成時間	収量	活性	ミクロ構造 (%)			[η]
No	min	g/l	gPB /mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
1	3	28.0	112	97.8	1.5	0.7	4.9
8	10	52.8	211	97.3	1.9	0.8	3.7
9	20	66.4	266	96.9	2.3	0.8	3.4
10	30	67.8	271	97.0	2.2	0.8	3.5

重合条件 : Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml) , Borate/Y= 2 ,
重合温度 40℃, 重合時間 30分, Y(OⁱPr)₃ 0.5mM, TEA 5mM

添加順序 :

Toluene-Bd-30℃-TEA-3min-Y-(時間変化)-40℃- Borate

【 0 0 9 9 】

【表 3】

実施例	Y(O ⁱ Pr) ₃	DEAH	収量	活性	ミクロ構造 (%)			[η]
No	mM	mM	g/l	gPB /mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
11	0.5	5.0	97.1	388	97.3	1.9	0.8	2.9
12	0.5	7.5	55.7	223	97.1	1.9	1.0	1.7
13	0.5	10.0	39.5	158	98.3	1.0	0.7	1.4
14	0.5	15.0	80.0	320	98.4	0.9	0.7	1.1

重合条件 : Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml) , Borate/Y= 2 ,
重合温度 40℃, 重合時間 30分

添加順序 : Toluene-Bd-30℃-DEAH-3min-Y-40℃- Borate

【 0 1 0 0 】

【表 4】

実施例	Y(OiPr) ₃	TEA	Bu ₂ Mg	重合 時間	収量	活性	ミクロ構造 (%)			[η]
No	mM	mM	mM	分	g/l	gPB /mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
15	0.5	5.0	1.0	30	89	355	93.0	5.6	1.4	0.9
16	0.5	5.0	2.0	25	184	885	91.3	7.6	1.1	1.6
17	0.5	5.0	5.0	30	48	191	86.0	12.2	1.8	0.4
18	0.2	2.0	0.4	30	7	67	95.1	3.7	1.2	0.9
19	0.2	2.0	0.8	21	140	2000	95.9	3.2	0.9	2.7
20	0.2	2.0	2.0	30	41	410	93.0	5.6	1.4	0.7
21	0.1	1.0	0.4	30	93	1860	97.0	2.1	0.9	4.0
22	0.1	2.0	0.4	30	96	1930	96.2	2.9	0.9	2.9
23	0.1	5.0	0.4	30	29	590	95.2	3.7	1.1	1.2
重合条件 : Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml) , Borate/Y= 2 , 重合温度 40°C										
添加順序 : Toluene-Bd-30°C-TEA-3min-Y-40°C-Borate-Bu ₂ Mg										

【 0 1 0 1 】

【表 5】

Run	Y(OiPr) ₃	H ₂ 分圧	収量	活性	ミクロ構造 (%)			[η]
No	mM	kgf/cm ²	g/l	gPB/ mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
1	0.5	0	34.2	112	97.8	1.5	0.7	4.9
24	0.5	1.0	31.5	126	97.6	1.6	0.8	3.5
25	0.5	2.75	30.5	122	97.8	1.6	0.6	3.0
重合条件: TolueneFB=400ml (Bd 140ml), Y(OiPr) ₃ 0.5mM Al/Y=10 , B/Y= 2 , 40°C × 30min								
添加順序 : Toluene-Bd-H ₂ -30°C-TEA-3min-Y-40°C- Borate								

【 0 1 0 2 】

【表 6】

Run	TEA	LiAlH ₄	Al/Y	収量	活性	マイクロ構造 (%)			[η]
No	mM	mM		g/l	gPB/ mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
1	5.0	0	10	34.2	112	97.8	1.5	0.7	4.9
26	5.0	5	20	35.0	175	96.7	2.4	0.9	3.4
27	5.0	10	30	47.5	238	95.7	3.2	1.1	2.5
重合条件: TolueneFB=400ml (Bd 140ml), Y(OiPr) ₃ 0.5mM, Borate/Y= 2, 40°C×30min									
添加順序: TolueneFB-30°C-TEA-LiAlH ₄ -3min-Y-40°C- Borate									

【0 1 0 3】

【表 7】

実施例	Y(Oct) ₃	DEAH	重合 時間	収量	活性	マイクロ構造 (%)			[η]
No	mM	mM	min	g/l	gPB/ mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
28	0.5	5.0	25	45.1	216	-	-	-	-
29	0.5	7.5	30	38.8	155	99.0	0.4	0.6	4.5
30	0.5	10.0	30	41.0	164	98.5	0.9	0.6	2.2
31	0.5	15.0	30	60.8	243	98.6	0.7	0.7	1.3
32	0.5	25.0	30	83.7	335	98.2	1.1	0.7	0.9
重合条件: Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml), Borate/Y= 2, 重合温度 40°C									
添加順序: Toluene-Bd-30°C-DEAH-3min-Y-40°C- Borate									

【0 1 0 4】

(実施例 3 3)

内容量 2 L のオートクレープの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30°C とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1 mol/L) 2 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト) イットリウム のトルエン溶液 (40 mmol/L) 1 ml を添加して 40°C まで加温した。4 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.2 ml を添加して重合を開始した。40°C で 20 分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレープの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 70°C で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 8 に示した。

【0 1 0 5】

(実施例 3 4)

トリエチルアルミニウム (TEA) の添加量をトルエン溶液 (5 mol/L) 1.2 ml、重合時間を 30 分としたほかは、実施例 1 と同様に重合を行った。重合結果を表 8 に示した。

【0 1 0 6】

(実施例 3 5)

トリス（２，２，６，６－テトラメチルヘプタン－３，５－ジオナト）イットリウム
トルエン溶液（４０mmol/L）の添加量を０．５ml、トリフェニルカルベニウムテ
トラキスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（０．４３mol/L）の添
加量を０．１ml、トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（１mol/L）の
添加量を１ml、重合時間を３０分としたほかは、実施例１と同様に重合を行った。重合
結果を表８に示した。

【０１０７】

（実施例３６）

トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（１mol/L）の添加量を２ml
としたほかは、実施例３と同様に重合を行った。重合結果を表８に示した。

【０１０８】

（実施例３７）

トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（２mol/L）の添加量を２ml
としたほかは、実施例３と同様に重合を行った。重合結果を表８に示した。

【０１０９】

（実施例３８）

内容量２Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン２６０ml及びブタジエン
１４０mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を３０℃とした後、ジエチルアルミニウム
ハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（１mol/L）２mlを添加し、毎分５００
回転で３分間攪拌した。次に、トリス（２，２，６，６－テトラメチルヘプタン－３，５
－ジオナト）イットリウムのトルエン溶液（４０mmol/L）２mlを添加して４０℃
まで加温した。４分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオ
ロボレートのトルエン溶液（０．４３mol/L）０．４mlを添加して重合を開始した
。４０℃で３０分重合後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（１／１）溶液５ml
を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに
投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを７０℃で６時間真
空乾燥した。重合結果を表９に示した。

【０１１０】

（実施例３９）

トリス（２，２，６，６－テトラメチルヘプタン－３，５－ジオナト）イットリウムの
トルエン溶液（４０mmol/L）の添加量を１ml、トリフェニルカルベニウムテトラ
キスペンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液（０．４３mol/L）の添加量を
０．２ml、ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（１mol
/L）の添加量を０．５mlとしたほかは、実施例３８と同様に重合を行った。重合結果
を表９に示した。

【０１１１】

（実施例４０）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（１mol/L）の添
加量を１mlとしたほかは、実施例３９と同様に重合を行った。重合結果を表９に示した
。

【０１１２】

（実施例４１）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（１mol/L）の添
加量を２mlとしたほかは、実施例３９と同様に重合を行った。重合結果を表９に示した
。

【０１１３】

（実施例４２）

ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（１mol/L）の添
加量を３．２mlとしたほかは、実施例３９と同様に重合を行った。重合結果を表９に示
した。

【 0 1 1 4 】

【表 8】

実施例	Y(tmhd)3	TEA	重合時間	収量	活性	マイクロ構造 (%)			[η]
No	mM	mM	min	g/l	gPB/mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
33	0.1	5.0	20	108.8	3,260	94.7	4.3	1.0	3.7
34	0.1	15.0	30	103.5	2,070	92.5	6.5	1.0	2.1
35	0.05	2.5	30	71.9	2,880	95.8	3.2	1.0	3.9
36	0.05	5.0	30	104.4	4,170	94.7	4.3	1.0	3.3
37	0.05	10.0	30	65.3	2,610	94.6	4.4	1.0	2.2
重合条件 : Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml) , B/Y= 2 , 重合温度 40°C, 重合時間 30分									
添加順序 : Toluene-Bd-30°C-TEA-3min-Y-40°C- B									

【 0 1 1 5 】

【表 9】

実施例	Y(tmhd)3	DEAH	重合時間	収量	活性	マイクロ構造 (%)			[η]
No	mM	mM	min	g/l	gPB/mmol-Y.h	Cis	Trans	Vinyl	
38	0.2	5.0	30	125.1	1,250	98.8	0.7	0.5	2.9
39	0.1	1.3	30	66.7	1,330	98.5	0.8	0.7	6.8
40	0.1	2.5	30	64.5	1,290	98.6	0.7	0.7	3.6
41	0.1	5.0	30	122.4	2,450	98.4	1.0	0.6	2.3
42	0.1	8.0	30	128.2	2,560	98.3	1.1	0.6	1.8
重合条件 : Toluene+Bd=400ml (Bd 140ml) , B/Y= 2 , 重合温度 40°C, 重合時間 30分									
添加順序 : Toluene-Bd-30°C-TEA-3min-Y-40°C- B									

【 0 1 1 6 】

(実施例 4 3)

内容量 2 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30 °C とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (1 mmol/L) 3 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト) イットリウム のトルエン溶液 (20 mmol/L) 1 ml を添加して 40 °C まで加温した。4 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mmol/L) 0.1 ml を添加して重合を開始した。40 °C で 30 分重合後、老化防止剤を含むエタノール/ヘプタン (1/1) 溶液 5 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 70 °C で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表 10 及び表 11 に示した。

【 0 1 1 7 】

(実施例 4 4)

内容量 2 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 260 ml 及びブタジエン 140 ml からなる溶液を仕込み、溶液の温度を 30 °C とした後、ジエチルアルミニウムハイドライド (DEAH) のトルエン溶液 (1 mmol/L) 0.7 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオナト) イットリウム のトルエン溶液 (20 mmol/L) 1 ml を添加して 40 °C まで加温した。4 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mmol/L) 0.1 ml を添加して

重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（1／1）溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表10に示した。

【0118】

（実施例45）

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン260ml及びブタジエン140mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30℃とした後、トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（1mol/L）2mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、トリス（2，2，6，6－テトラメチルヘプタン－3，5－ジオナト）イットリウムのトルエン溶液（20mmol/L）1mlを添加して40℃まで加温した。4分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（4mmol/L）10mlを添加して重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（1／1）溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表10に示した。

【0119】

（実施例46）

トリエチルアルミニウム（TEA）の添加量をトルエン溶液（1mol/L）3mlとしたほかは、実施例45と同様に重合を行った。重合結果を表10に示した。

【0120】

（実施例47）

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、シクロヘキサン260ml及びブタジエン140mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30℃とした後、ジエチルアルミニウムハイドライド（DEAH）のトルエン溶液（1mol/L）0.7mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、トリス（2，2，6，6－テトラメチルヘプタン－3，5－ジオナト）イットリウムのトルエン溶液（20mmol/L）1mlを添加して40℃まで加温した。4分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（4mmol/L）10mlを添加して重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（1／1）溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表10に示した。

【0121】

（実施例48）

内容量2Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン260ml及びブタジエン140mlからなる溶液を仕込み、溶液の温度を30℃とした後、二硫化炭素（CS₂）のトルエン溶液（0.2mol/L）0.06ml、トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（1mol/L）3mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、トリス（2，2，6，6－テトラメチルヘプタン－3，5－ジオナト）イットリウムのトルエン溶液（20mmol/L）1mlを添加して40℃まで加温した。4分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトルエン溶液（0.43mol/L）0.1mlを添加して重合を開始した。40℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン（1／1）溶液5mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブ

タジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを70℃で6時間真空乾燥した。重合結果を表11に示した。

【0122】

(実施例49)

二硫化炭素(CS₂)の添加量をトルエン溶液(0.2mol/L)0.12mlとしたほかは、実施例48と同様に重合を行った。重合結果を表11に示した。

【0123】

(実施例50)

二硫化炭素(CS₂)の添加量をトルエン溶液(0.2mol/L)0.24mlとしたほかは、実施例48と同様に重合を行った。重合結果を表11に示した。

【0124】

【表10】

溶媒：シクロヘキサン

実施例 No	溶媒	Al mM	収量 g/l	活性 gPB/mmol-Y.h	ミクロ構造 (%)			[η]	
					Cis	Trans	Vinyl		
43	トルエン	TEA	7.5	83.1	3,320	94.8	4.1	1.1	2.6
44	トルエン	DEAH	1.8	53.2	2,130	97.5	1.5	1.0	2.7
45	シクロヘキサン	TEA	5.0	9.5	380	90.5	7.8	1.7	1.8
46	シクロヘキサン	TEA	7.5	26.4	1,050	90.2	8.1	1.7	1.9
47	シクロヘキサン	DEAH	1.8	15.0	600	92.7	4.3	3.0	0.7

重合条件：溶媒+Bd=400ml (Bd 140ml), Y(tmhd)₃ 0.05mM, B/Y=2, 重合温度 40℃, 重合時間 30分

添加順序：溶媒-Bd-30℃-Al-3min-Y-40℃-B

【0125】

【表11】

二硫化炭素(CS₂)の影響

実施例 No	CS ₂ mM	収量 g/l	活性 gPB/mmol-Y.h	ミクロ構造(%)			[η]
				Cis	Trans	Vinyl	
43	0	83.1	3,320	94.8	4.1	1.1	2.6
48	0.03						
49	0.06	43.1	1,720				3.3
50	0.12	29.2	1,170				

重合条件：トルエン+Bd=400ml (Bd 140ml), Y(tmhd)₃ 0.05mM, TEA 7.5mM, B/Y=2

重合温度 40℃, 重合時間 30分

添加順序：トルエン-Bd-CS₂-30℃-Al-3min-Y-40℃-B

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、イットリウム化合物を触媒とした、1，4－シス構造含有率の高い共役ジエン重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、（A）イットリウム化合物、（B）非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、並びに（C）周期律表第2族、12族及び13族から選ばれる元素の有機金属化合物、から得られる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させることを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。また、本発明は、該（A）イットリウム化合物が、嵩高い配位子を有するイットリウム化合物であることを特徴とする上記の共役ジエン重合体の製造方法に関する。また、本発明は、上記の方法で共役ジエン化合物を重合させる際に、（1）水素、（2）水素化金属化合物及び（3）水素化有機金属化合物、から選ばれる化合物で分子量を調節することを特徴とする共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 0 2 0 6

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

宇部興産株式会社